

10 Rec'd SCT/PTO 04 FEB 2005

PCT / IB 03 / 03637

25 AUG 2003

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 23 JUL 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

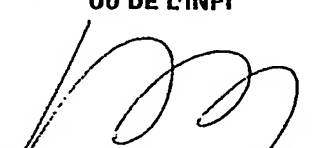
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire OB 540 W / 250899

| | | | |
|--|----------------------|---|------|
| <p>REMISE DES PIÈCES DATE 6 AOUT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0210009 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI - 6 AOUT 2002</p> | | <p>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS 422-5/S002</p> | |
| <p>Vos références pour ce dossier (facultatif) B 14071 FG</p> | | | |
| <p>Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie</p> | | | |
| <p>2 NATURE DE LA DEMANDE</p> | | <p>Cochez l'une des 4 cases suivantes</p> | |
| Demande de brevet | | <input checked="" type="checkbox"/> | |
| Demande de certificat d'utilité | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande divisionnaire | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande de brevet initiale | | N° | Date |
| ou demande de certificat d'utilité initiale | | N° | Date |
| Transformation d'une demande de brevet européen | | <input type="checkbox"/> | Date |
| Demande de brevet initiale | | N° | Date |
| <p>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</p> <p>PILE A COMBUSTIBLE UTILISANT DES BIOFILMS EN TANT QUE CATALYSEUR DE LA REACTION CATHODIQUE ET/OU DE LA REACTION ANODIQUE</p> | | | |
| <p>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</p> | | <p>Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</p> | |
| <p>5 DEMANDEUR</p> | | <p><input checked="" type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</p> | |
| Nom ou dénomination sociale | | CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE | |
| Prénoms | | | |
| Forme juridique | | | |
| N° SIREN | | | |
| Code APE-NAF | | | |
| Adresse | Rue | 3, rue Michel Ange | |
| | Code postal et ville | 75794 PARIS CEDEX 16 | |
| Pays | | FRANCE | |
| Nationalité | | Française | |
| N° de téléphone (facultatif) | | | |
| N° de télécopie (facultatif) | | | |
| Adresse électronique (facultatif) | | | |

| | | | |
|---|----------------------|---|-------|
| REMISE DES PIÈCES DATE 6 AOÛT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0210009 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI | | Réservé à l'INPI | |
| Vos références pour ce dossier : (facultatif) | | B 14071 FG | |
| 6 MANDATAIRE | | | |
| Nom | | GUERRE | |
| Prénom | | Fabien | |
| Cabinet ou Société | | BREVATOME 422-5/S002 | |
| N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel | | | |
| Adresse | Rue | 3, rue du Docteur Lancereaux | |
| | Code postal et ville | 75008 | PARIS |
| N° de téléphone (facultatif) | | 01 53 83 94 00 | |
| N° de télécopie (facultatif) | | 01 45 63 83 33 | |
| Adresse électronique (facultatif) | | brevets.patents@brevallex.com | |
| 7 INVENTEUR (S) | | | |
| Les inventeurs sont les demandeurs | | <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée | |
| 8 RAPPORT DE RECHERCHE | | Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) | |
| Établissement immédiat ou établissement différé | | <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | |
| Paiement échelonné de la redevance | | Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non | |
| 9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES | | Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) : | |
| Si vous avez utilisé l'imprimé «Sulte», indiquez le nombre de pages jointes | | 1 | |
| 10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) F. GUERRE | | VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  | |

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1..

| | | | |
|---|----------------------|--|-------------------------|
| REMISE DES PIÈCES DATE 8 AOÛT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0210009 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI | | Réservé à l'INPI | |
| Vos références pour ce dossier (facultatif) B 14071 FG | | | |
| 4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE | | Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ | |
| | | Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ | |
| | | Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ | |
| 5 DEMANDEUR | | | |
| Nom ou dénomination sociale | | COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE | |
| Prénoms | | | |
| Forme juridique | | Etablissement Public de Caractère Technique, Scientifique et Industriel | |
| N° SIREN | | | |
| Code APE-NAF | | | |
| Adresse | Rue | 31-33, rue de la Fédération | |
| | Code postal et ville | 75752 | PARIS 15ème |
| Pays | | FRANCE | |
| Nationalité | | française | |
| N° de téléphone (facultatif) | | | |
| N° de télécopie (facultatif) | | | |
| Adresse électronique (facultatif) | | | |
| 5 DEMANDEUR | | | |
| Nom ou dénomination sociale | | UNIVERSITE PAUL SABATIER (TOULOUSE III) | |
| Prénoms | | | |
| Forme juridique | | | |
| N° SIREN | | | |
| Code APE-NAF | | | |
| Adresse | Rue | 118, route de Narbonne | |
| | Code postal et ville | 31062 | TOULOUSE CEDEX 4 |
| Pays | | FRANCE | |
| Nationalité | | française | |
| N° de téléphone (facultatif) | | | |
| N° de télécopie (facultatif) | | | |
| Adresse électronique (facultatif) | | | |
| 10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) F. GUERRE | | VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI | |

PILE À COMBUSTIBLE UTILISANT DES BIOFILMS EN TANT QUE
CATALYSEUR DE LA RÉACTION CATHODIQUE ET/OU DE LA
RÉACTION ANODIQUE

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé de traitement d'une électrode (cathode et/ou anode) de pile à combustible, ledit traitement étant destiné à améliorer la catalyse de la réaction à l'électrode, ainsi qu'à une pile à combustible pourvue d'un biofilm sur au moins une partie de la surface de ladite électrode.

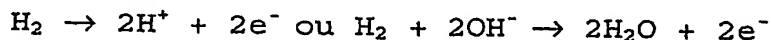
Le domaine général de l'invention est donc celui des piles à combustible et plus particulièrement celui de la catalyse des réactions aux électrodes des piles à combustible.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Le principe de base régissant le fonctionnement d'une pile à combustible, par exemple, à hydrogène/air est la combustion électrochimique du dihydrogène (H_2) et du dioxygène (O_2).

Les réactions aux bornes des électrodes sont représentées par les équations (1) et (2) suivantes :

(1) à l'anode



30

(2) à la cathode



5 Ces deux réactions ont des cinétiques lentes, ce qui conduit à mettre en place des catalyseurs au niveau des électrodes, afin d'améliorer la cinétique des réactions se déroulant à la surface de ces électrodes.

10 Généralement, les catalyseurs mis en place pour améliorer la cinétique des réactions aux électrodes sont des catalyseurs métalliques, tels que des catalyseurs à base de platine ou d'or.

15 Toutefois, l'utilisation de tels catalyseurs présente les inconvénients suivants :

- Ils constituent à la fois des produits onéreux, du fait des quantités nécessaires pour obtenir une catalyse satisfaisante et constituant à la fois des polluants potentiels de l'environnement ;
- 20 - Ils présentent une efficacité réduite à des températures basses, telle que la température ambiante, ce qui peut conduire à des difficultés de démarrage de la pile.

25 Pour pallier ces inconvénients, les recherches ont porté sur la mise en place de catalyseurs moins onéreux et plus efficaces.

Ainsi, en ce qui concerne les piles fonctionnant par diffusion gazeuse, les recherches ont porté essentiellement sur des catalyseurs métalliques
30 moins onéreux que le platine ou l'or ou sur de nouvelles dispositions ou associations de catalyseurs

métalliques, pouvant contribuer à améliorer la catalyse des réactions aux électrodes. Cependant, le problème de pollution inhérent à l'utilisation de ce type de catalyseurs reste présent.

5 En ce qui concerne les piles à combustible fonctionnant en milieu aqueux, des recherches ont porté sur l'incorporation par greffage au niveau des électrodes de bactéries ou d'enzymes spécifiques.

10 Toutefois, les piles de l'art antérieur utilisent, généralement, des bactéries spécifiques pour assurer d'autres fonctions que celle consistant à améliorer la catalyse des réactions aux électrodes.

15 Ainsi, la présence de bactéries au niveau des électrodes peut se révéler efficace pour produire ou régénérer au cœur de la pile le combustible, tel que l'hydrogène, qui s'oxyde à l'anode. De nombreux exemples de bactéries assurant cette fonction sont fournis dans un article de Palmore et Whitesides, « Microbial and Enzymatic Biofuel Cell », American Chemical Society, chapitre 14, pages 271-290 (1994) [1]. Dans d'autres cas, des bactéries peuvent être

20 également utilisées pour régénérer la forme réduite d'un médiateur électrochimique, chargé d'assurer le transfert d'électrons à l'anode. Pour réduire le médiateur électrochimique, les bactéries spécifiques
25 extraient les électrons de substrats tels que le glucose, le sucrose, le succinate. De nombreux exemples de ce type de bactéries sont cités dans la référence [1] mentionnée ci-dessus. Parmi les études les plus
30 récentes, on peut citer l'étude mentionnée dans l'article de Yagishita et coll. « Behaviour of glucose

degradation in *Synechocystis* sp.M-203 in bioelectrochemical fuel cells », Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 1997, vol.43, 177-180 [2] qui décrit une pile utilisant des cyanobactéries pour réduire le
5 composé 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone qui sert de médiateur électrochimique pour le transfert des électrons à l'anode. L'article de Cooney et coll. « Physiologic studies with sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans* : evaluation for use in a
10 biofuel cell », Enzyme and Microbial Technology, 1996, vol.18, pages 358-365 [3], mentionne une pile mettant en œuvre des bactéries sulfato-réductrices pour régénérer l'ion sulfure qui est réduit en sulfate à l'anode.

15 Néanmoins, les performances de telles piles restent insuffisantes. De plus, l'utilisation de microorganismes, dans les piles à combustible mentionnées ci-dessus, ne contribue pas à l'amélioration des cinétiques électrochimiques au
20 niveau des électrodes mais à la production biologique de combustible ou à la régénération d'un composé médiateur. De ce fait, il sera toujours nécessaire, pour ces réalisations, d'utiliser des catalyseurs sur les électrodes, et en particulier sur les anodes pour
25 les exemples cités, afin d'accélérer le transfert d'électrons entre le combustible et l'électrode ou le cas échéant, entre le médiateur électrochimique et l'électrode.

Des tentatives mettant en œuvre des enzymes
30 spécifiques isolées, telles que les oxydoréductases,

afin d'améliorer les cinétiques des réactions aux électrodes, ont été explorées dans l'art antérieur.

Ainsi, les auteurs E.Katz et coll., dans l'article «A biofuel cell based on two immiscible solvents and glucose oxidase and microperoxidase-11 monolayer-functionalized electrodes », New Journal of Chemistry, 1999, 481-487 [4] propose d'utiliser l'enzyme glucose oxydase, pour catalyser l'oxydation du glucose du côté anodique, utilisé en tant que combustible et l'enzyme microperoxidase-11 pour catalyser la réduction du peroxyde de cumène pris comme comburant.

Toutefois, bien que ces travaux soient destinés à améliorer les cinétiques aux électrodes, et particulièrement à la cathode, ils font appel à des enzymes relativement coûteuses et parfois à des composés organiques supplémentaires agissant en tant que médiateurs électrochimiques pour assurer le transfert d'électrons entre le site actif de l'enzyme et l'électrode. Ils peuvent également nécessiter la mise en œuvre de techniques chimiques sophistiquées afin de greffer les enzymes adéquates à la surface desdites électrodes. En l'état actuel, ce genre de piles ne peut s'adresser qu'à des types d'applications très ciblées ne nécessitant que de faibles puissances et sans contrainte de coût.

Enfin, les auteurs Hasvold et col. dans l'article 'Sea-water battery for subsea control systems', Journal of Power Sources, 65, pages 253-261, 1997 [5] portant sur l'étude des batteries à anode soluble fonctionnant en milieu marin, ont pu constater

BEST AVAILABLE COPY

que les batteries immergées en eau de mer présentaient un meilleur rendement que celle fonctionnant à l'air libre. Ils en ont déduit que l'amélioration de ces performances était due à la formation spontanée d'un
5 biofilm pendant le fonctionnement de la pile (désignant un film comprenant un ensemble de microorganismes déposé spontanément sur une surface, lesdits microorganismes étant issus d'une eau biologique, telle qu'une eau de mer, une eau de rivière,...etc) sur la
10 surface de la cathode en particulier, qui serait responsable de l'amélioration de la catalyse de réduction de l'oxygène. Ces observations découlent notamment des travaux portant sur la biocorrosion des matériaux exposés aux eaux biologiques telles que l'eau
15 de mer, l'eau de rivière. Ces travaux ont pu montrer que le développement de biofilms conduit à une augmentation du potentiel de corrosion de ces matériaux, due à une accélération de la réaction cathodique du phénomène de corrosion.

20 Toutefois, le rôle des biofilms dans l'amélioration des performances de fonctionnement d'une batterie, notamment dans la publication de Hasvold, 'Sea-water battery for subsea control systems', Journal of Power Sources, 65, pages 253-261, 1997 [5] évoquée
25 ci-dessus est abordé comme un phénomène contingent intervenant en cours de fonctionnement de la batterie, voire même comme un phénomène entravant un bon fonctionnement de la batterie, lorsque le biofilm prend des proportions trop importantes et gêne, de ce fait,
30 l'accessibilité des réactifs à la cathode. Ce document ne présente pas, de plus, de techniques spécifiques

pour favoriser et optimiser le développement du biofilm, afin d'améliorer les performances d'une batterie.

Il existe actuellement donc un véritable
 5 besoin pour l'amélioration de la catalyse des réactions aux électrodes, notamment de la réaction cathodique, qui constitue une étape limitante pour un bon fonctionnement d'une pile à combustible.

BEST AVAILABLE COPY

10 EXPOSE DE L'INVENTION

Pour ce faire, la présente invention a précisément pour but de proposer un procédé de
 . traitement d'une électrode de pile à combustible, avant la mise en fonctionnement de ladite pile, ledit
 15 procédé ayant pour résultat d'améliorer la catalyse de la réaction à l'électrode concernée.

Conformément à l'invention, ce résultat est atteint par un procédé de traitement d'au moins l'une des électrodes (cathode et/ou anode) d'une pile à
 20 combustible, avant mise en fonctionnement de ladite pile et avant ou après la mise en place de ladite électrode dans ladite pile, consistant, à former un biofilm sur au moins une partie de la surface de ladite électrode, par immersion de ladite électrode dans un
 25 milieu apte à engendrer le développement de biofilms, ledit biofilm étant destiné à catalyser la réaction à l'électrode et consistant à soumettre simultanément ladite électrode à un potentiel de polarisation.

La présente invention propose ainsi un
 30 procédé de traitement d'une électrode de pile à combustible (cathode et/ou anode), préalablement à la

mise en fonctionnement de ladite pile, au cours duquel est déposé sur au moins une partie de la surface de ladite électrode un biofilm, ce biofilm se fixant naturellement à la surface de l'électrode, sans
5 nécessiter de techniques particulières. Ce biofilm est destiné à remplir le rôle de catalyseur des réactions à l'électrode (c'est-à-dire réaction d'oxydation à l'anode et réaction de réduction à la cathode), lorsque la pile est mise en fonctionnement après le procédé de
10 traitement selon la présente invention. La catalyse des réactions aux électrodes est réalisée par le dépôt d'un biofilm à la surface des électrodes, du fait que les biofilms sont aptes à fabriquer spontanément les éléments nécessaires à la catalyse des réactions aux
15 électrodes.

Ainsi, la formation du biofilm pour catalyser les réactions aux électrodes (anodique ou cathodique) permet de limiter, voire de remplacer totalement la charge en catalyseurs minéraux et
20 également de remplacer les matériaux habituellement utilisés pour constituer la cathode, tels que le graphite et le platine, par des matériaux moins onéreux tels que les aciers inoxydables et les alliages d'aluminium, de nickel ou de titane.

De plus, vu que le biofilm synthétise les éléments nécessaires à la catalyse de la réaction aux électrodes, il n'est plus nécessaire, lors de la constitution de la pile, d'ajouter dans les compartiments des électrodes des composés organiques,
30 minéraux ou biologiques, comme cela est le cas pour les

piles basées sur le principe de la catalyse enzymatique.

De plus, le procédé selon l'invention comprend, de manière concomitante à la formation du biofilm, une étape destinée à optimiser la qualité du biofilm déposé. Cette étape consiste à soumettre l'une au moins des électrodes, immergée dans un milieu apte à engendrer le développement de biofilms, à un potentiel de polarisation. Ce potentiel de polarisation peut être

fixe ou variable et est appliqué pendant une durée appropriée. Il est défini par rapport à une électrode de référence. La durée appropriée pendant laquelle on applique ce potentiel peut être déterminée de la façon suivante :

- on établit, pendant la phase de polarisation, une courbe $i=f(t)$, correspondant à l'intensité délivrée par l'électrode en fonction du temps ;

- dès que la courbe $i=f(t)$ d'allure sigmoïde présente un début de plateau, on peut cesser l'application du potentiel, l'apparition d'un plateau pour la courbe signifiant que la surface de la cathode est

recouverte de façon optimale d'un biofilm. La cathode est ainsi prête à être utilisée, de façon optimale, sans qu'aucun autre conditionnement ne soit nécessaire.

Il est bien entendu que la durée pendant laquelle on applique le potentiel de polarisation à la cathode, en immersion dans un milieu approprié, peut être moindre que celle mentionnée ci-dessus (c'est-à-dire inférieure à la durée nécessaire pour l'obtention d'un début de plateau) ou encore supérieure.

Le procédé de traitement selon l'invention est donc particulièrement intéressant, dans la mesure où il permet d'obtenir une électrode, recouverte, en tout ou partie par un biofilm de qualité optimale, 5 ledit biofilm étant apte, lors du fonctionnement de la pile, à assurer instantanément, sans difficulté de démarrage, une catalyse de la réaction aux électrodes.

On note que, selon l'invention, le procédé de traitement d'au moins l'une des électrodes, peut 10 être mis en œuvre lorsque l'électrode n'est pas encore placée dans un dispositif de pile à combustible ('avant mise en place de ladite électrode dans ladite pile') ou lorsque l'électrode est déjà placée dans un dispositif de pile à combustible ('après mise en place de ladite 15 électrode dans ladite pile'). Toutefois, pour ces deux cas de figure, le procédé de traitement, selon l'invention se fera toujours avant la mise en fonctionnement de la pile.

Par ce procédé de traitement selon 20 l'invention, on se distingue des réalisations de l'art antérieur, qui mentionnait l'existence de biofilms dans le fonctionnement d'une batterie, par le fait que, dans ces réalisations, le biofilm se formait à la surface des électrodes pendant le fonctionnement des batteries 25 (la formation du biofilm étant alors considéré comme un artéfact et un phénomène contingent au fonctionnement de la batterie) alors que dans le cadre de notre invention, le biofilm est formé, avant mise en fonctionnement de la pile, et présente des propriétés 30 catalytiques optimales grâce à l'étape de polarisation.

En particulier, lorsque l'électrode est une cathode, le potentiel de polarisation imposé à ladite cathode dans le cadre du procédé de traitement de l'invention, doit correspondre, de préférence, à une valeur optimale. En d'autres termes, ce potentiel de polarisation doit être le plus cathodique possible, car de cette façon le procédé de traitement de la cathode sera plus rapide et les courants obtenus plus élevés (c'est-à-dire que l'intensité délivrée par la pile, lors de sa mise en fonctionnement sera plus importante), mais ce potentiel ne doit pas être toutefois trop cathodique, afin d'avoir une différence de potentiel délivrée par la pile, lors de sa mise en fonctionnement, suffisamment élevée. Le choix du potentiel de polarisation optimal à appliquer à la cathode, répondant au compromis exposé ci-dessus, peut être effectué aisément par l'homme de l'art.

Avantageusement, on tirera partie, pour traiter une cathode, selon le procédé de l'invention, de valeurs de potentiel de polarisation allant de -0,5 à 0,0 V par rapport à une électrode de référence au calomel saturée (ECS).

Conformément à l'invention, l'électrode destinée à être traitée est placée en immersion dans un milieu apte à engendrer le développement de biofilms. En d'autres termes, un tel milieu est un milieu comprenant un ensemble de microorganismes, lesdits microorganismes étant aptes à se développer sur un support, tel qu'une électrode comme cela est le cas ici.

Le milieu, apte à engendrer le développement de biofilms, utilisé pour constituer, lors du procédé de traitement, le biofilm sur au moins une partie de la surface d'une électrode peut être de tout type, et peut être choisi parmi les eaux naturelles comme les eaux de rivière, les eaux de puits, les eaux industrielles, c'est-à-dire les eaux non stériles utilisées dans l'industrie, par exemple, pour refroidir les installations, les eaux de mer, les eaux issues d'un milieu de culture. On note que selon l'invention, un milieu de culture est un milieu dans lequel ont été ajoutés des nutriments nécessaires à un développement efficace des micro-organismes contenus dans ledit milieu.

De préférence, le milieu apte à engendrer le développement de biofilm est une eau de mer, ladite eau se particularisant par le fait qu'elle renferme une faune de microorganismes variée et donc tout à fait apte à constituer des biofilms de bonne qualité.

De préférence encore, le milieu apte à engendrer le développement de biofilms est un milieu circulant, ledit milieu, grâce à son renouvellement continu, permettant ainsi de renouveler de manière continue la faune biologique et d'améliorer, de ce fait, la qualité du biofilm se déposant à la surface de l'électrode, pendant ledit procédé.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une pile à combustible comprenant au moins une cellule comprenant un compartiment anodique alimenté par un oxydant ledit compartiment incluant une anode et ladite cellule comprenant un compartiment

cathodique alimenté par un réducteur ledit compartiment incluant une cathode, lesdits compartiments étant disposés de part et d'autre d'une membrane, caractérisé en ce l'une au moins des
 5 électrodes (anode et/ou cathode), préalablement à la mise en fonctionnement de ladite pile, est revêtue sur au moins une partie de sa surface d'un biofilm destiné à catalyser la réaction à l'électrode.

De préférence, le biofilm est déposé sur au
 10 moins une partie de la surface de l'une au moins des électrodes par mise en œuvre du procédé de traitement tel que décrit ci-dessus.

Outre l'intérêt déjà mentionné d'utiliser un biofilm pour catalyser la réaction à l'électrode, le
 15 fait de déposer sur l'une au moins des électrodes (cathode ou anode) un biofilm, préalablement à la mise en fonctionnement de la pile à combustible, permet de pallier la lenteur de démarrage de la réaction à l'électrode, ce qui serait le cas si les réactions aux
 20 électrodes étaient, entre autres, catalysées par un biofilm, déposé en cours de fonctionnement de la pile.

Toutefois, il est de préférence, nécessaire, pour un bon démarrage de la réaction, que le matériau de l'électrode soit un matériau actif dans la catalyse de
 25 la réaction à l'électrode. En d'autres termes, il est préférable que l'électrode comporte en plus du biofilm déposé à sa surface, des catalyseurs métalliques à base de métaux précieux ou semi-précieux, tels que le platine ou la rhodium, ou des complexes incluant de
 30 tels métaux.

BEST AVAILABLE COPY

Selon l'invention, lorsque une seule des électrodes, en particulier, la cathode, comporte sur sa surface un biofilm, déposé avant mise en fonctionnement de la pile, l'autre électrode, par exemple, peut
5 comporter des catalyseurs de tout type, tels que catalyseurs minéraux, par exemple des catalyseurs à base de platine ou de platinoïdes.

Toutefois, la catalyse de la réaction anodique est assurée, de préférence, dans le cadre de
10 cette invention, par un biofilm adéquat (c'est-à-dire un biofilm destiné à assurer la catalyse de la réaction anodique) déposé sur au moins une partie de la surface de l'anode. Par exemple, ce biofilm comprendra des microorganismes aptes à produire des métabolites
15 susceptibles d'accélérer la réaction anodique. On note que le dépôt du biofilm à la surface de l'anode peut se faire par un procédé de traitement conforme à l'invention.

La présente invention s'applique aux piles
20 à combustible fonctionnant en milieu aqueux. Pour ce type de fonctionnement, les compartiments anodique et cathodique sont remplis d'eau, dans laquelle plongent respectivement une anode et une cathode et dans laquelle barbotent dans les compartiments respectifs un
25 flux d'oxydant et un flux de réducteur. De préférence l'eau, remplissant les compartiments anodique et cathodique est une eau apte à régénérer le biofilm déposé sur au moins une partie de la surface de la cathode et éventuellement de l'anode avant mise en
30 fonctionnement de la pile. De préférence, l'eau

remplissant les compartiments anodique et cathodique est une eau circulante.

La présente invention s'applique également aux piles fonctionnant par diffusion gazeuse. Pour ce type de fonctionnement, l'oxydant et le réducteur alimentent leurs compartiments respectifs directement sous forme d'un flux gazeux. Toutefois, on note, que pour une pile, dont la catalyse de la réaction cathodique et éventuellement de la réaction anodique est assurée par un biofilm, il est nécessaire d'assurer un taux d'humidité adéquat à la survie et au renouvellement du biofilm, ce taux d'humidité pouvant être géré :

- soit par le contrôle de l'humidité des gaz admis dans la pile, c'est-à-dire que le ou les flux gazeux, alimentant le ou les compartiments pourvus d'un biofilm, présenteront, de préférence une humidité telle qu'elle permet audit biofilm de se régénérer ;
- soit en prévoyant un flux d'eau coexistant parallèlement au(x) flux gazeux alimentant le ou les compartiments pourvu(s) d'un biofilm, ledit flux d'eau étant destiné à régénérer ledit biofilm ;
- soit encore grâce à l'eau produite par la réaction, lorsqu'il s'agit d'une pile à hydrogène/oxygène.

Enfin, le fait que la réaction cathodique et/ou anodique puisse être catalysée selon la présente invention par un biofilm déposé sur au moins une partie de la surface de la cathode et/ou de l'anode permet de recourir à des matériaux constitutifs de la cathode

et/ou de l'anode moins coûteux que ceux utilisés dans l'art antérieur.

Ainsi, avantageusement, l'électrode (anode, cathode) peut être constituée d'un matériau choisi
5 parmi le groupe comprenant l'acier inoxydable, les alliages d'aluminium, de nickel ou du titane.

La présente invention peut s'appliquer à tout type de pile à combustible, en particulier aux piles, dont l'oxydant est l'oxygène et le réducteur
10 l'hydrogène.

La présente invention a également pour objet une électrode (anode et/ou cathode) revêtue sur, au moins une partie de sa surface, d'un biofilm, avant sa mise en place dans ladite pile.

15 Le biofilm est de préférence déposé sur au moins une partie de la surface de ladite cathode par le procédé de traitement tel que décrit ci-dessus.

Cette électrode (anode et/ou cathode) est de préférence maintenue dans un milieu apte à assurer
20 la régénération du biofilm, afin d'assurer la survie dudit biofilm.

D'autres avantages apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, donnée bien entendu
25 à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins annexés.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 représente schématiquement en coupe verticale d'une pile à combustible
30 hydrogène/oxygène fonctionnant en milieu aqueux, dont la réaction cathodique est catalysée par un biofilm,

déposé sur au moins une partie de la surface de la cathode avant mise en fonctionnement de ladite pile.

La figure 2 représente schématiquement en coupe verticale une pile à membrane échangeuse de protons à diffusion gazeuse.

La figure 3 représente schématiquement en coupe verticale une pile fonctionnant en milieu aqueux utilisée pour mettre en œuvre la présente invention.

10 EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION.

Sur la figure 1, on a représenté schématiquement une pile à hydrogène/oxygène fonctionnant en milieu aqueux, dont la réaction cathodique est catalysée par un biofilm.

15 Sur cette figure, on voit que la pile comporte successivement un compartiment cathodique 1 et un compartiment anodique 3, lesdits compartiments étant disposés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable 5. Les deux compartiments comprennent de l'eau, dans laquelle plongent les électrodes adéquates.

20 c'est-à-dire la cathode 7 pour le compartiment cathodique 1 et l'anode 6 pour le compartiment anodique 3. L'eau remplissant, en particulier le compartiment cathodique est une eau biologique, tel que défini précédemment. Le compartiment cathodique 1 est pourvu d'une entrée à oxygène 9, ledit oxygène barbotant dans l'eau dudit compartiment. Dans ce compartiment, l'oxygène est réduit en ions hydroxyles OH^- , selon l'équation $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$, lesdits ions OH^- traversant la membrane semi-perméable en direction du compartiment

25

30

BEST AVAILABLE COPY

anodique. Conformément à l'invention, la réaction de réduction cathodique est catalysée par la présence d'un biofilm 11 déposé sur au moins une partie de la surface de la cathode, avant mise en fonctionnement de la pile.

5 Le compartiment anodique 3 est pourvu, quant à lui, d'une entrée à hydrogène 13, ledit hydrogène barbotant dans l'eau biologique. Dans ce compartiment, l'hydrogène est oxydé en eau, selon l'équation $2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$.

10 De préférence, l'eau biologique, présente dans le compartiment cathodique, est renouvelée régulièrement, afin de conserver les caractéristiques optimales du biofilm pendant le fonctionnement de la pile.

15 Sur la figure 2, on a représenté une vue schématique d'une cellule de pile à combustible à hydrogène/oxygène, conforme à l'invention, fonctionnant par diffusion gazeuse. Cette pile comporte successivement un compartiment cathodique 15 et un
20 compartiment anodique 17 disposés de part et d'autre d'une membrane échangeuse de protons 19.

Le compartiment cathodique comprend une cathode poreuse 21 et un système d'approvisionnement en oxygène gazeux 23 ainsi qu'un biofilm 25, faisant
25 office de catalyseur, situé entre la cathode et la membrane. Le biofilm 25 est représenté sous forme de billes. Conformément à l'invention, la cathode, avant mise en fonctionnement de la pile, est soumise, en immersion dans une eau biologique, comme cela est
30 décrit précédemment, à un potentiel de polarisation, pendant une durée prédéterminée, permettant ainsi

d'optimiser les propriétés catalytiques du biofilm déposé sur la surface de la cathode. On note, que pour assurer, un bon fonctionnement d'une telle pile, dont la catalyse de la réaction cathodique est assurée par
 5 un biofilm, il est nécessaire d'assurer un taux d'humidité adéquat à la survie et au renouvellement du biofilm, ce taux d'humidité pouvant être géré soit par le contrôle de l'humidité des gaz admis dans la pile, soit en prévoyant un système de flux aqueux en
 10 parallèle, soit encore grâce à l'eau produite par la réaction, pour une pile à hydrogène/oxygène.

Le compartiment anodique comprend une anode poreuse 27 ainsi qu'un système d'approvisionnement en hydrogène 29, ainsi qu'une couche catalytique 30
 15 représentée également sous forme de billes. Cette couche catalytique peut être constituée par tout type de matériaux catalytiques tels que des métaux (platine ou platinoïdes) ou encore par un biofilm adéquat (c'est-à-dire apte à catalyser dans ce cas l'oxydation
 20 de l'hydrogène).

~~L'invention va maintenant être décrite par~~
 rapport aux exemples ci-dessous.

Les exemples ci-dessous mettent en œuvre une pile à combustible fonctionnant en milieu aqueux,
 25 tel que représentée sur la figure 3.

Les compartiments anodique 31 et cathodique 33 sont séparés par une membrane échangeuse de protons du type Nafion 35. Deux flux d'eau 37 et 38 circulant à partir de réservoirs 39 respectivement dans le
 30 compartiment cathodique 33 et dans le compartiment anodique 31 sont enrichis avec un barbotage de

dihydrogène 41 dans le compartiment anodique 31 et un barbotage d'air 43 dans le compartiment cathodique 33. On note que le flux d'eau 37 est un flux d'eau biologique destinée à assurer une régénération continue
5 efficace du biofilm déposé sur au moins une partie de la surface de la cathode.

L'anode 45 est constituée d'une grille en platine de 30 cm² et la cathode 47 d'une plaque en acier inoxydable, recouverte d'un biofilm 49. L'anode
10 45 et la cathode 47 sont connectées électriquement par l'intermédiaire d'une résistance 57 à valeur variable. Des sorties 51 au niveau des réservoirs 39 sont prévues afin d'assurer un renouvellement d'eau, notamment du côté cathodique,

15 Les compartiments anodiques et cathodiques sont maintenus ensemble par serrage, des joints 53 entre les deux compartiments assurant l'étanchéité. Ces joints sont fabriqués par découpage de feuilles de caoutchouc. L'un de ces joints est directement placé
20 contre la cathode en acier inoxydable. Une fenêtre libre 55 découpée au centre de la feuille permet de délimiter précisément la surface utile de la cathode mise en œuvre dans le fonctionnement de la pile.

Préalablement à la mise en place dans la
25 pile, telle que décrit ci-dessus, la cathode 47 en acier inoxydable, de dimension 100*100*2 mm dans le cadre de ces exemples, est immergée dans eau de mer circulante et maintenue pendant plusieurs jours à un potentiel fixe de polarisation E_{Pol} exprimé par rapport
30 à l'électrode de référence au calomel saturée (ECS), afin de polariser ladite cathode, ladite polarisation

BEST AVAILABLE COPY

étant destinée à optimiser les propriétés catalytiques du biofilm déposé vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Après cette étape préliminaire, la cathode est insérée dans la pile. A la fin des tests, la pile est démontée et la cathode est nettoyée mécaniquement, puis avec une solution d'hypochlorite de sodium et enfin rincée avec l'eau de mer. Elle est ensuite remontée dans la pile dans la même configuration que précédemment et les caractéristiques de la pile sont à nouveau testées dans de telles conditions.

Les exemples ci-dessous illustrent les résultats obtenus, pour une pile de configuration décrite ci-dessous, ladite pile étant soumise à différentes conditions de polarisation (potentiel et durée) avant mise en fonctionnement de la pile. On a mesuré pour chacun de ces exemples, le rapport des puissances délivrées avec un biofilm (première série d'essais) et sans biofilm (deuxième série d'essais) sur la cathode pour différentes valeurs de résistance électrique.

Exemple 1.

Les caractéristiques de la première série d'essais sont les suivantes :

- Potentiel de conditionnement : -0,10 V/ECS ;
- Temps de conditionnement : 15 jours ;
- Fluide circulant du côté cathode : eau de mer ;
- Fluide circulant du côté anode : eau de mer ;
- Aire utile de la cathode : 9 cm².

On note que la cathode est une plaque d'acier inoxydable 316L de dimensions 100*100 mm.

Le tableau 1 ci-dessous regroupe l'évolution de l'intensité durant le procédé de traitement de la cathode conforme à l'invention.

TABLEAU 1.

| | | | | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| Durée (en jours) | 0 | 4 | 6 | 8 | 10 | 10 |
| Courant (en mA) | 0,1 | 0,4 | 2,0 | 7,5 | 10,3 | 9,2 |

On mesure dans cette première série d'essais la puissance délivrée par la pile pour différentes valeurs de résistance thermique

Dans une seconde série d'essais, on mesure la puissance délivrée par la pile pour différentes valeurs de résistance thermique, la pile ne présentant pas de biofilm à la cathode et n'ayant pas subi d'étape de conditionnement.

Les rapports (puissance avec biofilm/puissance sans biofilm) sont regroupés dans le tableau 2 ci-dessous.

TABLEAU 2

| | | | | | | | |
|---------------------------|----|----|-----|------|--------|--------|--------|
| Résistance (en Ω) | 1 | 10 | 100 | 1000 | 10^4 | 10^5 | 10^6 |
| Rapport | 34 | 31 | 29 | 21 | 30 | 7 | 4 |

Exemple 2.

Les caractéristiques de la première série d'essais sont les suivantes :

- Potentiel de conditionnement : -0,10 V/ECS ;
- Temps de conditionnement : 15 jours ;
- Fluide circulant du côté cathode : eau de mer ;
- Fluide circulant du côté anode : eau distillée +
- 5 NaOH (pH 12,5) ;
- Aire utile de la cathode : 9 cm².

Les relevés d'intensité en fonction du temps sont identiques à ceux présentés dans le cadre de l'exemple 1.

10 On mesure dans cette première série d'essais la puissance délivrée par la pile pour différentes valeurs de résistance thermique

Dans une seconde série d'essais, on mesure la puissance délivrée par la pile pour différentes

15 valeurs de résistance thermique, la pile ne présentant pas de biofilm à la cathode et n'ayant pas subi d'étape de conditionnement.

Les rapports (puissance avec biofilm/puissance sans biofilm) sont regroupés dans le

20 tableau 2 ci-dessous.

TABLEAU 2.

| Résistance (en Ω) | 1 | 10 | 100 | 1000 | 10 ⁴ | 10 ⁵ | 10 ⁶ |
|------------------------------|----|----|-----|------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Rapport | 86 | 81 | 81 | 103 | - | 24 | - |

EXEMPLE 3.

25

Les caractéristiques de la première série d'essais sont les suivantes :

- Potentiel de conditionnement : -0,30 V/ECS ;

- Temps de conditionnement : 17 jours ;
- Fluide circulant du côté cathode : eau de mer ;
- Fluide circulant du côté anode : eau distillée + NaOH pH 2,3

5 - Aire utile de la cathode : 1,8 cm².

On mesure dans cette première série d'essais la puissance délivrée par la pile pour différentes valeurs de résistance thermique

10 Dans une seconde série d'essais, on mesure la puissance délivrée par la pile pour différentes valeurs de résistance thermique, la pile ne présentant pas de biofilm à la cathode et n'ayant pas subi d'étape de conditionnement.

15 Les rapports (puissance avec biofilm/puissance sans biofilm) sont regroupés dans le tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3

| Résistance (en Ω) | 1 | 10 | 100 | 1000 | 10 ⁴ | 10 ⁵ | 10 ⁶ |
|------------------------------|----|----|-----|------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Rapport | 79 | 85 | 84 | 51 | 10 | 5 | 4 |

20 On constate, que pour les trois exemples, la présence d'un biofilm, déposé sur au moins une partie de la surface de la cathode avant sa mise en place dans la pile, augmente considérablement la puissance délivrée par la pile comportant ce biofilm.

25

Références citées

- 5 [1] Palmore et Whitesides, « Microbial and Enzymatic Biofuel Cell », American Chemical Society, chapitre 14, pages 271-290 (1994) ;
- 10 [2] E.Katz et coll., «A biofuel cell based on two immiscible solvents and glucose oxidase and microperoxidase-11 monolayer-functionalized electrodes », New Journal of Chemistry, 1999, 481-487 ;
- 15 [3] Cooney et coll. « Physiologic studies with sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans* : evaluation for use in a biofuel cell », Enzyme and Microbial Technology, 1996, vol.18, pages 358-365 ;
- 20 [4] E.Katz et coll., dans l'article «A biofuel cell based on two immiscible solvents and glucose oxidase and microperoxidase-11 monolayer-functionalized electrodes », New Journal of Chemistry, 1999, 481-487 ; et
- 25 [5] Hasvold et all. dans l'article 'Sea-water battery for subsea control systems', Journal of Power Sources, 65, pages 253-261, 1997.

BEST AVAILABLE COPY

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'au moins l'une des électrodes (cathode et/ou anode) d'une pile à combustible, avant mise en fonctionnement de ladite pile et avant ou après la mise en place de ladite électrode dans ladite pile, consistant, à former un biofilm sur au moins une partie de la surface de ladite électrode, par immersion de ladite électrode dans un milieu apte à engendrer le développement de biofilms, ledit biofilm étant destiné à catalyser la réaction à l'électrode, et consistant à soumettre simultanément ladite électrode à un potentiel de polarisation.

2. Procédé de traitement selon la revendication 1, dans lequel le milieu, apte à engendrer le développement de biofilms, est choisi parmi :

- les eaux naturelles telles que les eaux de rivière, les eaux de puits, les eaux de mer ;
- les eaux industrielles et les eaux issues d'un milieu de culture.

3. Procédé de traitement selon la revendication 2, dans lequel le milieu apte à engendrer le développement de biofilms est une eau de mer.

4. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le milieu apte à engendrer le développement de biofilms est un milieu circulant.

5. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'électrode est une cathode.

5 6. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le potentiel de polarisation appliqué à la cathode présente une valeur allant de -0,5 V à 0,0 V par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS).

10 7. Pile à combustible comprenant au moins une cellule comprenant un compartiment anodique alimenté par un oxydant incluant une anode et un compartiment cathodique alimenté par un réducteur
15 incluant une cathode, lesdits compartiments étant disposés de part et d'autre d'une membrane, caractérisée en ce l'une au moins des électrodes (anode et/ou cathode), est revêtue, préalablement à la mise en fonctionnement de la pile, sur au moins une partie de
20 sa surface d'un biofilm destiné à catalyser la réaction à l'électrode.

8. Pile à combustible selon la revendication 7, caractérisée en ce que le biofilm
25 revêtant au moins une partie de la surface de ladite électrode est obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

9. Pile à combustible selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que les
30 compartiments anodique et cathodique sont remplis

REST AVAILABLE COPY

d'eau, dans laquelle plonge respectivement une anode et une cathode et dans laquelle barbotent dans les compartiments respectifs un flux d'oxydant et un flux de réducteur.

5

10. Pile à combustible selon la revendication 19, caractérisée en ce que l'eau est une eau apte à régénérer le biofilm déposé avant mise en fonctionnement de la pile.

10

11. Pile à combustible selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'eau est une eau circulante.

15

12. Pile à combustible selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que l'oxydant et le réducteur alimentent leurs compartiments respectifs directement sous forme d'un flux gazeux.

20

13. Pile à combustible selon la revendication 12, caractérisée en ce que le ou les flux gazeux, alimentant le ou les compartiments pourvus d'un biofilm, présentent une humidité telle qu'elle permet audit biofilm de se régénérer.

25

14. Pile à combustible selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'un flux d'eau coexiste parallèlement au(x) flux gazeux alimentant le ou les compartiments pourvu(s) d'un biofilm, ledit flux d'eau étant destiné à régénérer ledit biofilm.

30

d'eau, dans laquelle plonge respectivement une anode et une cathode et dans laquelle barbotent dans les compartiments respectifs un flux d'oxydant et un flux de réducteur.

5

10. Pile à combustible selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'eau est une eau apte à régénérer le biofilm déposé avant mise en fonctionnement de la pile.

10

11. Pile à combustible selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'eau est une eau circulante.

15

12. Pile à combustible selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que l'oxydant et le réducteur alimentent leurs compartiments respectifs directement sous forme d'un flux gazeux.

20

13. Pile à combustible selon la revendication 12, caractérisée en ce que le ou les flux gazeux, alimentant le ou les compartiments pourvus d'un biofilm, présentent une humidité telle qu'elle permet audit biofilm de se régénérer.

25

14. Pile à combustible selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'un flux d'eau coexiste parallèlement au(x) flux gazeux alimentant le ou les compartiments pourvu(s) d'un biofilm, ledit flux d'eau étant destiné à régénérer ledit biofilm.

30

15. Pile à combustible selon l'une
quelconque des revendications 7 à 14, caractérisée en
ce que l'électrode (anode et/ou cathode) est constituée
d'un matériau choisi parmi le groupe comprenant l'acier
5 inoxydable, les alliages d'aluminium, de nickel ou de
titane.

16. Pile à combustible selon l'une
quelconque des revendications 7 à 14, caractérisée en
10 ce l'oxydant est l'oxygène et le réducteur l'hydrogène.

17. Electrode (anode et/ou cathode) pour
pile à combustible revêtue sur au moins une partie de
sa surface d'un biofilm, avant sa mise en place dans
15 ladite pile et, de préférence, maintenue dans un milieu
apte à régénérer le biofilm.

18. Electrode (anode et/ou cathode) pour
laquelle le biofilm est obtenu par la mise en œuvre du
20 procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à
6.

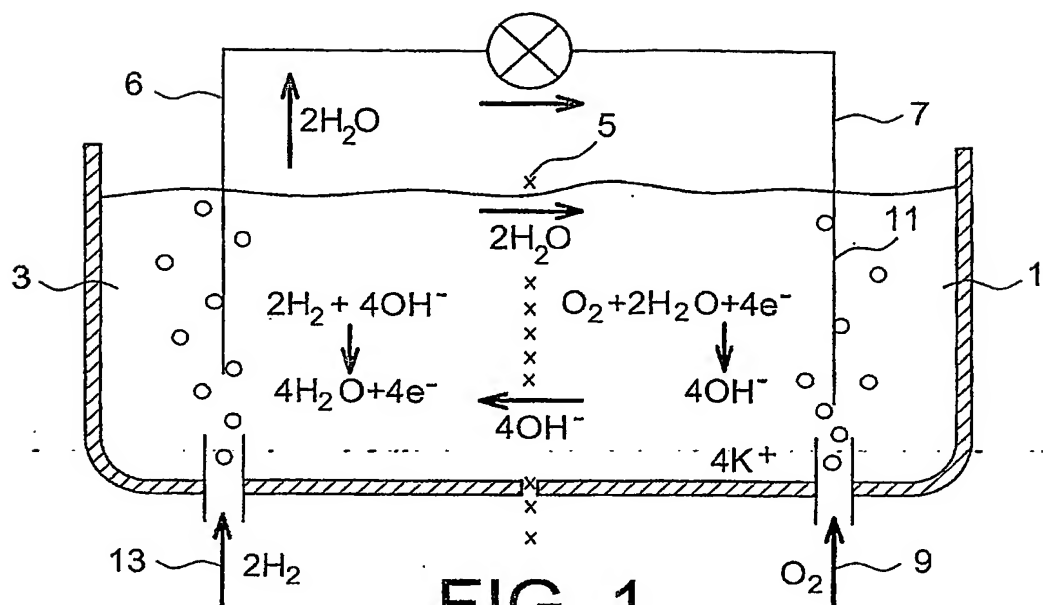


FIG. 1

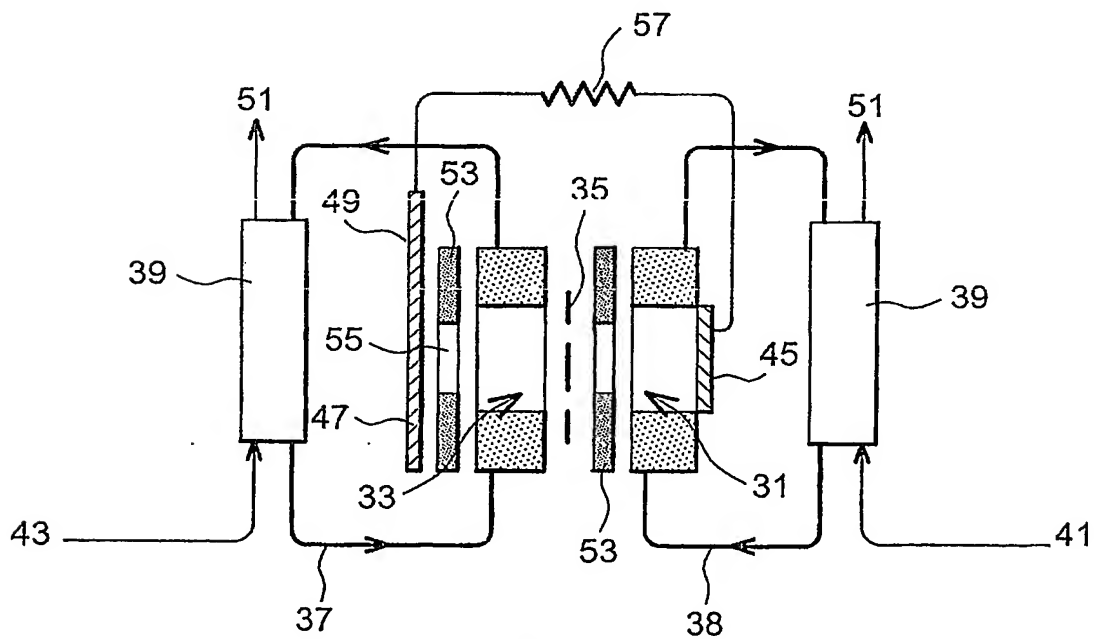


FIG. 3

1A09337791WAV1S3B3

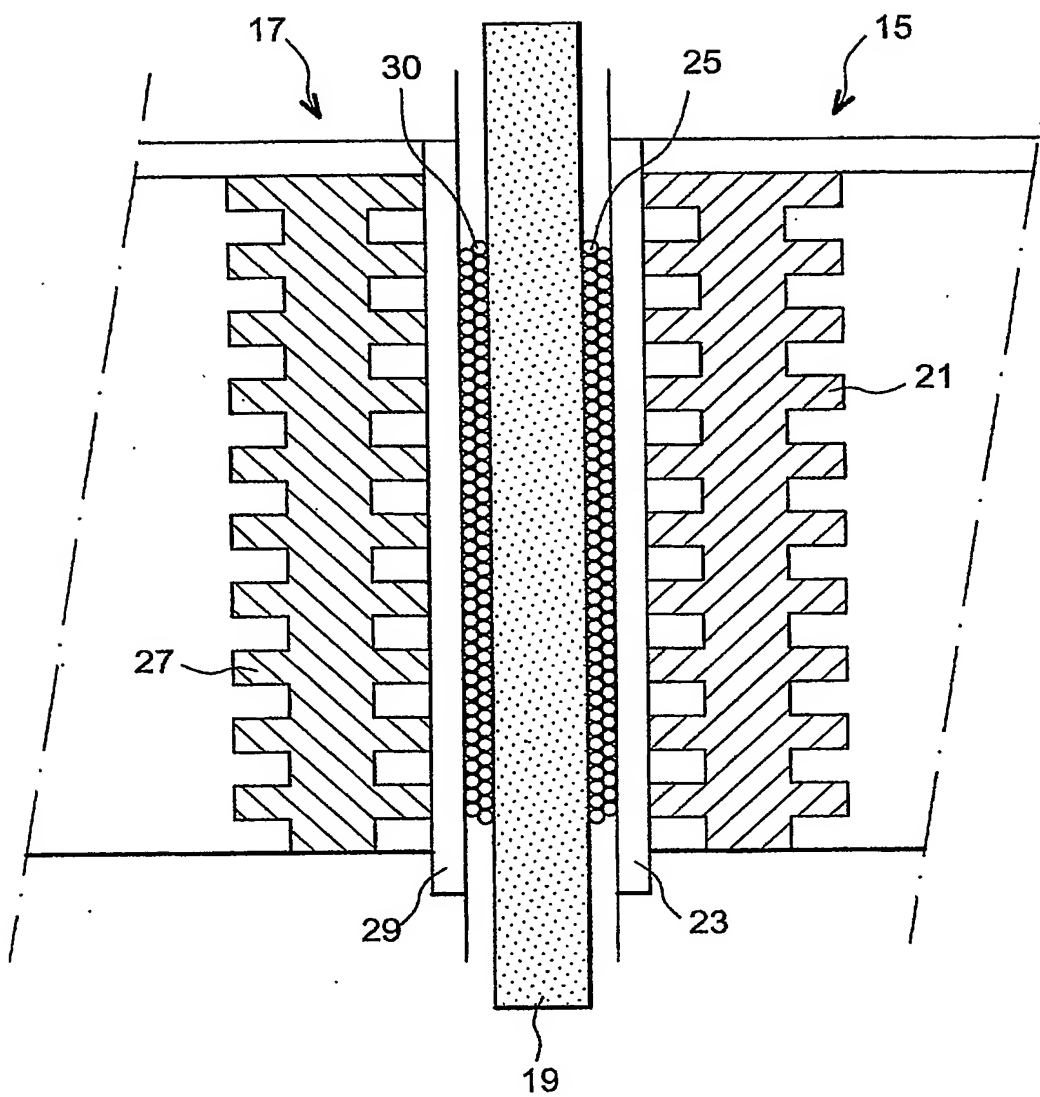


FIG. 2

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08


Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

| | | | |
|--|----------------------|---|--------------------|
| Vos références pour ce dossier (facultatif) | | B 14071/FG | |
| N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL | | 02.10009 du 06.08.2002 | |
| TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) | | | |
| PILE A COMBUSTIBLE UTILISANT DES BIOFILMS EN TANT QUE CATALYSEUR DE LA REACTION CATHODIQUE ET/OU DE LA REACTION ANODIQUE. | | | |
| LE(S) DEMANDEUR(S) : | | | |
| COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31/33 rue de la Fédération 75015 PARIS UNIVERSITE PAUL SABATIER (TOULOUSE III) 118 rue de Narbonne 31062 TOULOUSE CEDEX 4 CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 3 RUE Michel Ange 75794 PARIS CEDEX 16 | | | |
| DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages). | | | |
| Nom | | BERGEL | |
| Prénoms | | Alain | |
| Adresse | Rue | 42 rue Pigni | |
| | Code postal et ville | 31500 | TOULOUSE |
| Société d'appartenance (facultatif) | | | |
| Nom | | FERON | |
| Prénoms | | Damien | |
| Adresse | Rue | 45 avenue Jean Moulin | |
| | Code postal et ville | 92260 | FONTENAY AUX ROSES |
| Société d'appartenance (facultatif) | | | |
| Nom | | | |
| Prénoms | | | |
| Adresse | Rue | | |
| | Code postal et ville | | |
| Société d'appartenance (facultatif) | | | |
| DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 16 Septembre 2002 F.GUERRE 422-5/002 | |  | |